

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE D'ALFORT

Année 1928

N°

94

THÈSE
POUR LE
DOCTORAT VÉTÉRINAIRE
(DIPLOME D'ÉTAT)

Soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris en 1928

PAR

Jacques-Paul-Émile CAMUS

Né le 4 octobre 1902, à Charolles (Saône-et-Loire)

Variations du PH
des viandes de boucherie

JURY { *Président* : M. RATHERY, Professeur à la Faculté de Médecine.
 { *Assesseurs* { M. NICOLAS } Professeurs à l'École Nationale Vété-
 { M. VALLÉE } rinaire d'Alfort.

PARIS

LIBRAIRIE LE FRANÇOIS

91, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 91

1928

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE D'ALFORT 94
Année 1928 N°

THÈSE

POUR LE

DOCTORAT VÉTÉRINAIRE

(DIPLÔME D'ÉTAT)

Soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris en 1928

PAR

Jacques-Paul-Émile CAMUS

Né le 4 octobre 1902, à Charolles (Saône-et-Loire)

Variations du PH des viandes de boucherie

JURY { *Président* : M. RATHERY, Professeur à la Faculté de Médecine.
 { *Assesseurs* { M. NICOLAS } Professeurs à l'École Nationale Vété-
 { M. VALLÉE } rinaire d'Alfort.

PARIS

LIBRAIRIE LE FRANÇOIS

91, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 91

1928

PERSONNEL ENSEIGNANT DE L'ÉCOLE VÉTÉRINAIRE D'ALFORT

Directeurs honoraires : MM. P.-J. CADOT et H. VALLÉE.

Directeur : M. E. NICOLAS.

Professeurs honoraires : MM. G. BARRIER, Inspecteur général honoraire
des Écoles Vétérinaires, P.-J. CADOT, A. RAILLIET, H. VALLÉE.

PROFESSEURS ET CHARGÉS DE COURS

	MM.
Anatomie descriptive des animaux domestiques	BRESSOU.
Physiologie, Thérapeutique générale.	MAIGNON.
Physique & Chimie médicales, Toxicologie, Pharmacie	NICOLAS.
Parasitologie et Maladies parasitaires, Clinique; Zoologie	HENRY.
Pathologie médicale des équidés et des carnassiers, Clinique; Sémiologie et Propédeutique, Jurisprudence.	ROBIN.
Pathologie chirurgicale des équidés et des carnassiers, Clinique; Anatomie chirurgicale, Médecine opératoire et Ferrure	COQUOT.
Pathologie bovine, ovine, caprine, porcine et aviaire, Clinique; Médecine opératoire, Obstétrique	MOUSSU.
Pathologie générale et Microbiologie, Maladies microbiennes et Police sanitaire, Clinique	PANISSET.
Histologie et Embryologie, Anatomie pathologique; Autopsies.	PETIT.
Zootéchnie et Economie rurale.	DECHAMBRE.
Agronomie, Botanique et Hygiène; Matière médicale	{ DECHAMBRE & HENRY.
Industrie et contrôle des produits d'origine animale.	VERGE.



AGRÉGÉS

MM. LESBOUYRIES - VERGE.

CHEFS DE TRAVAUX

MM. DELMER.

LESBOUYRIES.

MM. MONVOISIN.

MOUSSU (R.).

M. VERGE.

La Faculté de Médecine et l'Ecole Vétérinaire déclarent que les opinions émises dans les dissertations qui leur sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elles n'entendent leur donner ni approbation, ni improbation.

Variations du PH des viandes de boucherie

INTRODUCTION

L'importance prise depuis quelques années par l'étude de la réaction vraie des milieux dans les sciences biologiques, d'une part, et d'autre part, le manque de précision que donnent dans l'appréciation des degrés de conservation des viandes de boucherie, les méthodes employées actuellement si elles ne sont pas appuyées sur une solide expérience, nous ont conduits à essayer de résoudre les questions suivantes :

1° Est-il possible de déterminer par une méthode simple la valeur du PH d'une viande provenant d'un animal sain à un moment quelconque de sa conservation ?

2° La valeur de ce PH varie-t-elle dans le temps et, si elle varie, comment se font ces variations, en particulier, en fonction de la température à laquelle cette viande sera conservée ?

3° Peut-on déduire de la valeur actuelle du PH

d'une viande provenant d'un animal sain son degré de conservation ?

Le Laboratoire National des Recherches, où ce travail a été affectué, a mis à notre disposition un outillage nous permettant de choisir entre la méthode électrométrique et la méthode colorimétrique pour affectuer les mesures nécessaires.

Puisque nous visions à la recherche d'une méthode d'application courante, la méthode colorimétrique paraissait plus indiquée que la méthode électrométrique, pour les raisons suivantes :

1^o Outillage moins compliqué, et par suite moins coûteux ;

2^o Technique plus facile du fait de manipulations plus simples.

Mais, à côté de ces avantages intéressants, elle présente des défauts capitaux :

1^o Elle est moins exacte que la méthode électrométrique dont elle n'est qu'une conséquence.

2^o On ne peut l'appliquer à l'étude des milieux fortement colorés comme l'étaient les jus de viande sur lesquels nous avons eu à travailler.

C'est pour cette dernière raison que nous l'avons éliminée de façon systématique.

La méthode électrométrique, malgré sa complexité apparente, a été choisie pour les raisons suivantes :

1^o Plus grande exactitude, puisqu'elle est une application directe de la théorie des ions.

2° Possibilité d'opérer sur des milieux très colorés ou opaques.

3° Résultats comparables entre eux sur toute l'échelle des valeurs du PH, puisque les mêmes appareils sont utilisables sur toute cette échelle. (Dans la méthode colorimétrique, il faut au contraire changer de réactifs pour parcourir cette échelle de bout en bout).

HISTORIQUE

Au moment où nous poursuivions ce travail, dont l'exécution était déjà très avancée, deux publications étaient faites sur le même sujet. Tout d'abord, paraissait, dans les comptes-rendus de la Société de Biologie du 1^{er} juillet 1927, une note de MM. P. Reiss et C. Simonin, note datée du 10 juin 1927 et intitulée : « Les variations *post-mortem* du PH des tissus. »

Les auteurs étudiaient par la méthode électrométrique l'évolution du PH sur des tissus de rats, de cobayes et sur des tissus humains.

Leurs essais portaient sur le foie, le muscle et le tissu cellulaire sous-cutané.

Ils utilisaient simultanément, la méthode électrométrique avec l'électrode de Vlès-Vellinger, et la méthode des extraits aqueux. Les chiffres obtenus par ces deux méthodes étaient très voisins.

Nous reproduisons ci-dessous les conclusions des auteurs : « La courbe du PH des tissus, établie en fonction du temps après la mort, descend plus ou moins rapidement pour atteindre un minimum en un ou plusieurs jours,

Ensuite, le PH reste constant si le tissu est conservé stérilement, ou il descend légèrement.

Le PH remonte au contraire si le tissu entre en putréfaction.

Les courbes ne sont pas superposables ; on observe des différences individuelles dues à différents facteurs : état de nutrition avant la mort, température ambiante, infection.

L'évolution ultérieure, après que le PH est devenu minimum, dépend des phénomènes de putréfaction.

La rapidité de cette ascension varie avec les différents tissus. »

En deuxième lieu, le 31 décembre 1927, le P^r Petro Andrjewski de Prague donnait au cours d'un long mémoire les résultats des recherches de plusieurs de ses collaborateurs parmi lesquels il citait les D^{rs} Gut, Slavik, von Hrebik, recherches qui avaient porté sur la question qui nous intéresse ou sur des questions connexes.

Les mesures très nombreuses avaient été faites par la méthode colorimétrique de Michaélis, sur des extraits aqueux de muscles, prélevés chez les différentes espèces d'animaux de boucherie abattus sains ou abattus d'urgence.

Voici les résultats obtenus :

a) *Sur des animaux sains* : (par les D^{rs} Slavik et Gut, à Prague) :

1^o L'extrait aqueux d'une viande normale, une

heure après l'abatage, a un PH oscillant entre 6,7 et 6,9 ;

2° Après 16 à 20 heures le PH atteint un minimum dont la valeur est de 6,00 environ chez le bœuf, le veau, le porc ; de 5,7 à 5,8 chez le cheval ; de 6,1 à 6,2 chez le mouton.

Si la viande est placée à 0°, ce minimum reste stable jusqu'au début de la pullulation microbienne.

3° Si la viande est placée entre 8 et 15° le PH remonte de façon progressive pendant 2 à 4 jours.

Le PH 6,5 correspond à la limite entre une viande bonne pour la consommation et une viande présentant une légère odeur ne la rendant plus consommable. Le PH 6,6 est observé au début de la putréfaction. Le PH 7,5 est observé dans les viandes putréfiées.

Par exception et surtout chez le cheval, le PH peut baisser jusqu'à 5,3 et en même temps la viande prend une odeur aigrelette (1 % des cas).

La conséquence importante au point de vue hygiénique est que les extraits aqueux des viandes d'animaux sains après 16 heures de conservation doivent avoir un PH très voisin de 6,00, et, que l'augmentation de ce chiffre correspond à une pullulation microbienne.

La limite de conservation est de 6,5.

b) *Sur les animaux abattus d'urgence* : (par les D^{rs} Gut, et von Hrébik).

Les règles générales à déduire de ce travail sont les suivantes :

1° Dans les viandes d'animaux primitivement sains, épuisés par les transports et arrivés agoniques, le PH dès l'abatage est de 6,7 à 6,8.

Après 24 heures il baisse de façon insensible (6,6), puis la putréfaction apparaît rapidement et le PH s'élève très vite et atteint 7 et plus ;

2° Sur les viandes de bovins à péricardite traumatique, péritonite, métrite septique, de chevaux à coliques graves, tétanos, foyers purulents, le PH minimum est de 6,6 ; la putréfaction est rapide et le PH s'élève très vite jusqu'à une valeur égale à 7 et plus.

Sur la viande de porcs à rouget, la courbe est normale et il est rare que le PH ne descende pas au-dessous de 6,7. Dans tous les cas où par exception le PH minimum était supérieur à 6,7, il s'agissait de porcs ayant subi de longs transports.

4° Dans le cas de tuberculose, fièvre aphteuse, le PH minimum est normal, mais il remonte plus vite, parallèlement avec la rapidité de la putréfaction.

5° Dans les cas d'hémoglobinurie chez le cheval, le PH minimum est inférieur à la normale (fermentation acide typique) :

L'auteur en déduit les règles suivantes :

1° « Quand l'extrait de viande révèle 20 heures après l'abatage un PH supérieur à 6,5, et quand il n'y a pas de signes de putréfaction, la viande provient d'un animal surmené ou malade, »

2° D'après les cent cas étudiés le PH 6,8 n'est observé sur les extraits de viande que dans les deux cas suivants :

a) Viandes qui, d'abord, ont atteint un degré d'acidité normal, $\text{PH} = 6$, mais dans lesquelles la pullulation microbienne s'est développée lentement à une température de 10 à 15° ;

b) Viandes qui proviennent d'animaux abattus d'urgence où l'acidification n'a pas lieu normalement.

3° Pratiquement ces deux sortes de viandes sont aussi dangereuses, car la réaction neutre permet le développement de cultures microbiennes pathogènes qui y pullulent de façon plus rapide.

L'auteur conclut par des considérations sur l'application pratique de ces règles à l'inspection des viandes dans les abattoirs.

Nous n'avons pas connaissance d'autres travaux sur cette question ; on verra par la suite que nos conclusions concordent en principe avec celles des auteurs précédents.

Cependant, les chiffres obtenus par le Docteur Pétro Andrjewski sont très nettement supérieurs à ceux que nous avons obtenus.

Pour des raisons exposées plus loin, nous croyons devoir attribuer ces écarts aux différences des méthodes employées dans l'obtention des liquides, sur lesquels les mesures ont été faites.

PRINCIPES GÉNÉRAUX

Principes de la mesure de la réaction vraie d'une solution par la méthode électrométrique :

On sait que la réaction vraie d'une solution s'exprime par la concentration en ions H de cette solution.

D'autre part, depuis Sørensen, pour éviter l'emploi des nombres astronomiques nécessaires pour exprimer la valeur de cette concentration en ions H, on l'évalue par le logarithme de son inverse, nombre qu'on représente par le symbole PH (indice logarithmique de Sørensen).

Soit C la valeur de la concentration en ions H d'une solution, le PH de cette solution sera :

$$\text{PH} = \log. \frac{1}{C}$$

Pour mesurer par la méthode électrométrique le PH d'une solution, on fait entrer cette solution dans une pile ou chaîne de concentration en ions hydrogène (H^+).

On mesure la force électromotrice de cette chaîne

et on en déduit par la formule de Nernst la valeur de PH.

Considérons la chaîne ou pile de concentration en ions H constituée de la façon suivante :

Pôle +, lame de platine, platinée saturée d'hydrogène (H^2).

Solution A de concentration normale C en ions H^+ .

Solution de chlorure de potassium (servant de pont entre les 2 électrodes).

Solution B de concentration inconnue C' en ions H^+ .

Lame de platine platinée saturée d'hydrogène (H^2)
pôle —

et supposons que la tension de dissolution du gaz H^2 soit identique aux deux électrodes et que $C > C'$, ce qui conduit la lame de Pt en C à être positive par rapport à la lame de Pt en C', et le courant à circuler à l'extérieur de la pile, de la première vers la deuxième.

La formule de Nernst, que nous supposons connue, donne la valeur de la force électromotrice E de la chaîne de concentration, soit :

$$(1) E = \frac{R T}{n F} \times \log_{.n} \frac{C}{C'}$$

dans laquelle :

T = température absolue.

E = différence de potentiel aux bornes de la pile.

R = constante des gaz parfaits.

n = valence de l'ion considéré.

F = charge d'un équivalent gramme (Faraday).

C et C' = concentrations en ions considérés des deux solutions en contact.

Cette formule peut encore s'écrire, après remplacement des constantes R et F par leur valeur :

$$R \left(\frac{po \cdot vo}{273,09} \right) = 8,3129446 \text{ joules internationaux ou volt. coulombs.}$$

$$F = 96,494 \text{ coulombs,}$$

et transformation en log. ordinaires (à base 10), ce qui s'obtient en divisant par le module des logarithmes vulgaires 0,43429 :

$$(2) E = 0,00019837 \frac{T}{n} \log. d \frac{C}{C'}$$

(E mesurée en volts internationaux).

Appliquée à la pile de concentration considérée ici, la formule 2 devient :

$$(4) E = 0,00019837 T \log. \frac{1}{C'}$$

car : $n = 1$ (valence de l'ion H^+),

$C = 1$ (la solution A est normale).

Or, nous savons que le PH d'une solution est égal au logarithme de l'inverse de la concentration en ions H de cette solution, soit, ici :

$$(4) PH \text{ de la solution B} = PH^B = \log. \frac{1}{C'}$$

Remplaçons dans la formule 3, $\log. \frac{1}{C'}$ par le symbole PH^B , elle devient :

$$(5) E = 0,00019837 T \cdot PH^B.$$

(I) CAS OU L'ÉLECTRODE A HYDROGÈNE A SOLUTION NORMALE EN IONS H EST REMPLACÉE PAR UNE ÉLECTRODE A CALOMEL :

En pratique, l'électrode à hydrogène à solution normale en ions H est rendue inutilisable par la trop grande concentration de cette solution normale, et en raison des erreurs auxquelles donnent lieu les acides forts dont on serait obligé de se servir.

Il se crée de ce fait, au contact des deux solutions, un potentiel de diffusion qui vient fausser les résultats.

On peut utiliser, comme électrode étalon, une électrode au calomel qui possède vis-à-vis de l'électrode à hydrogène normale un potentiel constant (électrode de repère constante), calculé une fois pour toutes d'après des mesures faites entre l'électrode au calomel et une électrode de H^2 à concentration en ions H^+ , fraction de la concentration normale.

Considérons les trois électrodes :

1. Electrode au calomel.
2. Electrode à (H) de concentration normale.
3. Electrode à (H) de concentration inconnue.

Soit :

- A — la différence de potentiel entre 1 et 2.
- E — la différence de potentiel entre 2 et 3.
- E' — la différence de potentiel entre 1 et 3.

Nous pouvons écrire :

$$(6) E' = E + A$$

ou : (7) $E = E' - A$.

La pile de concentration considérée au début de cet exposé est devenue, après remplacement de l'électrode à hydrogène normale par l'électrode au calomel la pile de concentration suivante :

— électrode au calomel ;

— solution de chlorure de potassium (servant de pont entre les 2 électrodes) ;

— solution B de concentration inconnue C' en ions H ;

— électrode de platine platinée saturée en H⁺.

La différence de potentiel E' entre ces deux électrodes est donnée par les appareils de mesure décrits plus loin.

A est une différence de potentiel connue une fois pour toutes.

E est la différence de potentiel cherchée dont la valeur portée dans la formule 5 nous donnera la valeur de PH :

$$E = 0,00019837 T. PH^B$$

ou en remplaçant E par sa valeur E' — A :

$$E' - A = 0,00019837 T. PH^B (8).$$

Posons : $B = 0,00019837 T$ (9).

Vous avons :

$$PH = \frac{E' - A}{B} (10)$$

A est une valeur variable avec T et avec la nature de l'électrode au calomel employée,

B est une valeur variable avec T.

Pour des raisons que nous exposerons plus loin, nous avons employé une électrode au calomel à solution de chlorure de potassium à saturation. Dans ces conditions, les valeurs de A et de B, aux différentes températures usuelles exprimées en degrés centigrades sont données par le tableau suivant :

TABLEAU I

Température	A en millivolts (électrode au calomel à solution de KCL saturée)	B en millivolts
15°	0,2525	0,0571
16°	0,2517	0,0573
17°	0,2509	0,0575
18°	0,2503	0,0577
19°	0,2495	0,0579
20°	0,2488	0,0581
21°	0,2482	0,0583
22°	0,2475	0,0585
23°	0,2468	0,0587
24°	0,2463	0,0589
25°	0,2458	0,0591

II. — CAS OÙ LA PILE EST CONSTITUÉE PAR UNE ÉLECTRODE
AU CALOMEL ET UNE ÉLECTRODE A QUINHYDRONE.

On peut être appelé à remplacer l'électrode à hydrogène par une électrode à quinhydrone (Billman), électrode qui fonctionne comme une électrode d'hydrogène, dont la pression partielle de H^2 est très faible, mais constante et correspond à la con-

centration d'équilibre de la réaction réversible suivante :



Billmann démontre que : « si l'électrolyte est le même dans les deux électrodes (à savoir, une électrode à hydrogène et une électrode à quinhydrone) employées dans les mêmes conditions, et s'il s'agit d'une solution aqueuse, diluée, acide, neutre, ou faiblement alcaline, le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène est indépendant de l'électrolyte ».

Ce potentiel, pour les solutions diluées, est donné par la formule :

$$Q = 0,7175 - 0,00074 t.$$

t = température de la solution en degrés centigrades (variant entre 0 et 37°).

Q est indépendant de la concentration en ions H^+ de la solution dans la pile :



et exprime de combien l'électrode de quinhydrone est plus positive que l'électrode d'hydrogène.

Cette propriété va nous permettre à chaque instant de déduire de la différence de potentiel mesurée entre une électrode à quinhydrone et une électrode étalon (au calomel par exemple), la différence de potentiel qui existerait dans les mêmes conditions entre l'électrode à hydrogène et cette même électrode étalon.

Pour rendre la formule :

$$(10) \text{ PH} = \frac{E' - A}{B}$$

applicable à une pile constituée par l'électrode au calomel et l'électrode à quinhydrone, il suffit de corriger la valeur de E' donnée par les appareils de mesure en y ajoutant la valeur de Q , différence de potentiel entre l'électrode à quinhydrone et l'électrode à hydrogène employée dans les mêmes conditions.

La formule devient :

$$\text{PH} = \frac{Q - A + E'}{B} \quad (11)$$

formule applicable lorsque l'électrode à quinhydrone reste négative par rapport à l'électrode à calomel à solution de KCL saturée, comme l'était toujours l'électrode à hydrogène.

Mais si l'électrode à quinhydrone est négative par rapport à l'électrode à calomel à solution de KCL saturée pour une solution dont le PH est inférieur à 8, elle devient positive par rapport à cette même électrode à calomel pour une solution dont le PH est supérieur à 8.

Dans ces conditions, E' , force électromotrice aux bornes de la pile constituée par ces deux électrodes va changer de signe quand le PH franchira cette valeur 8.

Et notre formule 11 devient :

$$\text{PH} = \frac{Q - A \pm E'}{B}$$

On prendra le signe $+$ lorsque l'électrode au calomel constituera le pôle positif de la pile et le signe $-$ lorsque l'électrode au calomel constituera le pôle négatif de la pile.

CHAPITRE I

DESCRIPTION ET CHOIX DES APPAREILS

Le potentiomètre de Berthelot :

Cet appareil donne par lecture directe sur un millivoltmètre la force électromotrice E aux bornes de la pile étudiée.

Il est basé sur la méthode bien connue d'opposition de Poggendorf.

Sa description et l'exposé de son fonctionnement ayant déjà été faits dans plusieurs publications, nous ne croyons pas devoir les reproduire ici.

Le gros défaut de cet appareil réside dans un manque de sensibilité de son galvanoscope. Celui-ci ne permet guère en effet, avec l'électrode à hydrogène d'Hildebrand, d'obtenir la force électromotrice E' avec une approximation supérieure à 5 millivolts ; ce qui à 18° par exemple correspond pour le PH à une erreur de :

$$\Delta pH = \frac{\Delta E}{0,058} = \frac{\pm 0,005}{0,058} = \pm 0,08$$

Avec l'électrode de Sannié et Vincent, les mesures sont à peu près impossibles en raison de la très grande résistance de cette électrode.

Il devient nécessaire dans ces conditions d'utiliser un galvanoscope plus sensible. On peut utiliser avec avantage un électromètre capillaire, instrument très précis. Nous nous sommes servi d'un galvanomètre à miroir qui nous a donné de bons résultats. Dans ces conditions, la seule erreur possible est due au millivoltmètre. Il est possible d'apprécier sur le cadran de ce millivoltmètre le $\frac{1}{5}$ de division, ce qui correspond à 2 millivolts.

Dans la formule : $PH = \frac{E - A}{B}$,

A et B sont connus à $\frac{1}{10}$ de millivolts près, par les tables ; nous pouvons donc les négliger dans le calcul de l'erreur commise sur la valeur de PH.

Nous avons à 20° par exemple :

$$\Delta(PH) = \frac{\Delta(E)}{58} = \frac{\pm 2}{58} = \pm 0,034$$

Nous pouvons admettre que le PH nous est donné à plus ou moins 4 unités du second ordre près.

Electrode au calomel :

Avantages : nous avons donné le choix à l'électrode à calomel à solution de KCL saturée pour les raisons suivantes :

I. Augmentation de la conductibilité du circuit pile, galvanoscope, par rapport aux électrodes à solution de KCL moins concentrée, et par conséquent, augmentation de la sensibilité du galvanoscope ; ceci est intéressant même avec le galvano-

mètre à miroir pour l'emploi de l'électrode à hydrogène de Sannié dont la résistance propre est élevée.

II. Quelle que soit l'électrode au calomel employée, il se produit toujours au niveau des rodages (robinet du siphon, bouchon de l'électrode) des fuites avec évaporation de l'eau et dépôt de KCL cristallisé. Il peut en résulter des modifications de la concentration de la solution de KCL dans l'électrode et par suite des erreurs dans l'appréciation de la force électromotrice ; cet inconvénient n'existe évidemment pas avec l'électrode à solution de KCL saturée.

Inconvénients. — La variation du facteur A en fonction de la température ambiante dans la formule générale :

$$PH = \frac{E - A}{B}$$

est d'autant plus grande que la concentration de la solution de KCL est plus grande. Il faut donc ici, prêter assez d'attention à la lecture des températures qui doivent être réalisées à 2° près. Considérons une solution pour laquelle la force électromotrice de la pile est de 550 millivolts par exemple à 18°, son PH sera :

$$\frac{550 - 250}{57} = 5,26.$$

Si nous prenons 16° au lieu de 18°, le PH devient :

$$\frac{550 - 252}{57} = 5,22$$

Remarque I : étalonnage des thermomètres employés : Pour éliminer cette nouvelle chance d'er-

reur, il est donc indiqué de contrôler les thermomètres employés avec un thermomètre étalon.

Dans les vérifications faites sur les thermomètres de nos appareils nous avons trouvé en effet des erreurs de 0, 5° sur 3 thermomètres et de 2° sur un 4°.

Remarque II : emploi de l'eau bidistillée : l'eau distillée employée au laboratoire, obtenue avec un appareil métallique à gros débit, est notoirement insuffisante, en particulier pour la préparation des solutions de KCL employées dans le montage des électrodes à calomel. Différentes mesures de son PH nous ont donné des valeurs voisines de $\text{PH} = 6$, c'est-à-dire très éloignées de la neutralité. Après avoir fait subir à cette eau une nouvelle distillation dans un appareil de verre, son PH oscille entre 6,50 et 6,60. Cette eau portée à l'ébullition pendant dix minutes dans un récipient étamé et versée aussitôt dans un flacon de verre neutre bouché avec un bouchon de caoutchouc a un PH compris entre 6,70 et 6,80.

1^{re} application : au début, nos électrodes au calomel étaient préparées avec de l'eau distillée ; montées en piles avec une électrode d'Hildebrand plongeant dans la solution tampon de Michaélis à savoir :

Solution normale de soude.....	50 cm ³ .
Solution normale d'acide acétique....	100 cm ³ .
Eau distillée.....	350 cm ³ .

elles donnaient à 18° une force électromotrice de 510 à 511 millivolts, correspondant à un PH de : $\frac{510 - 250}{58} = 4,48$, alors que le PH vrai de cette solution est de 4,61.

Au contraire, avec des électrodes montées avec des solutions de KCL dans l'eau bidistillée bouillie les chiffres obtenus se sont élevés à 515,516 millivolts, ce qui nous donne un PH de 4,58.

2^e application : la conservation des électrodes à hydrogène paraît pratiquement indéfinie quand elles sont plongées dans l'eau bidistillée bouillie, alors qu'elle est très limitée dans l'eau distillée ordinaire.

Electrodes à hydrogène.

A) *L'hydrogène.* — 1° L'hydrogène est fourni par un obus muni d'un mano-détenteur. A sa sortie du mano-détenteur, le gaz passe dans une série de trois flacons laveurs contenant respectivement, le premier, une solution de permanganate de potasse à 2 %, le second, une solution saturée de sublimé, et le troisième, une solution de soude à 5 %; il passe ensuite sur un filtre de coton.

2° Le commerce demandant un certain temps pour charger ces obus d'hydrogène, nous avons utilisé l'appareil de Sainte-Claire-Deville comme appareil de secours. Il comprend deux flacons de deux litres environ, munis chacun de deux tubulures, l'une supérieure, et l'autre inféro-latérale. Ces

dernières tubulures sont réunies par un tube de caoutchouc de gros diamètre ; l'un des flacons renferme de la grenaille de zinc préalablement mise en contact pendant une heure avec une solution de sulfate de cuivre à 1 %. L'autre flacon renferme une solution d'acide sulfurique à 30° Baumé. On obtient ainsi, en élevant le flacon à acide sulfurique à 30 cm. environ au-dessus de l'autre, une attaque régulière donnant, sous une pression suffisante pour vaincre les résistances partielles offertes par les flacons-laveurs et l'électrode, un débit d'hydrogène permettant d'alimenter une électrode d'Hildebrand à raison de 3 à 4 bulles par seconde. L'appareil de Kipp, que nous avons essayé, ne donne pas une pression suffisante pour vaincre la résistance offerte par les flacons-laveurs et l'électrode ; nous avons dû l'abandonner.

B) *L'électrode d'Hildebrand.* — Elle offre dans la mesure du PH de milieux organiques complexes et altérables, le gros avantage d'être d'un nettoyage facile ; elle comprend en effet simplement un tube de verre de 1 centimètre de diamètre, muni d'une tubulure latérale, un tube central portant la lame de platine platinée et un bécet quelconque, assez étroit, dans lequel plongent les deux tubes précédents ; elle se démonte facilement et toutes ses parties sont facilement accessibles. C'est ce qui nous a porté à la préférer à l'électrode de Sorensen en particulier.

Mais elle nous a montré, à l'usage, des inconvé-

nients qui, par la suite, nous ont conduit à l'abandonner : 1^o le barbotage de l'hydrogène dans un liquide organique susceptible de contenir des gaz dissous (CO^2 notamment), chasse en partie ces gaz, ce qui peut modifier le PH du liquide étudié. C'est ainsi que sur quelques essais faits sur un même jus de viande extrait par pression d'un fragment de muscle, l'électrode d'Hildebrand d'une part, et l'électrode de Sannié et Vincent, d'autre part, nous ont donné les résultats suivants :

	Electrode de Sannié et Vincent	Electrode d'Hildebrand
Viande de chèvre.....	5,66	5,70
—	5,85	5,89
Viande de bœuf.....	5,75	5,80
—	5,70	5,74
—	5,47	5,50
—	5,53	5,55

Ces différences ont donc toujours été inférieures ou égales à 0,04 c'est-à-dire à la limite de l'erreur que nous nous sommes fixée ; elles n'ont donc par elles-mêmes aucune signification. Cependant, comme sur les six essais enregistrés, cette différence apparaît toujours dans le même sens, il est fort probable que le barbotage de l'hydrogène intervient, sans doute en chassant du gaz carbonique, et qu'il faudrait en tenir compte dans des mesures plus rigoureuses. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons essayé d'utiliser l'électrode à quinhidrone d'Einar Billmann, puis l'électrode à piston de Sannié et Vincent.

2° Le barbotage de l'hydrogène active l'évaporation du liquide étudié et abaisse la température par rapport au milieu ambiant de 2° environ. Il faut donc, pour connaître cette température exactement, qu'un thermomètre plonge dans le bécet pendant toute la durée de la mesure.

3° Enfin, même avec un bécet étroit, elle nécessite un volume de liquide au moins égal à 5 cm³, ce qui oblige à traiter des fragments de muscle relativement volumineux (15 à 20 grammes suivant l'état de maturation du muscle).

C) *L'électrode à piston de Sannié et Vincent.* — Cette électrode conçue pour mesurer le PH du sang offre le gros avantage de conserver intégralement les gaz dissous dans le milieu sur lequel on effectue les mesures.

1° Ses avantages : ne nécessitant pas le passage d'un courant d'hydrogène dans le liquide étudié, elle ne modifie pas son PH. De plus, il suffit d'avoir 3 cm³ de liquide pour effectuer une mesure. C'est là un gros avantage sur l'électrode d'Hildebrand et l'on peut multiplier les mesures faites sur un bloc de viande sans accroître son poids à l'excès.

2° Ses inconvénients : elle est d'un nettoyage un peu plus difficile que l'électrode d'Hildebrand, et elle nécessite quelques précautions spéciales que nous exposerons dans le chapitre suivant.

Sa résistance électrique est plus grande que celle de l'électrode d'Hildebrand et, de ce fait, elle exige un galvanoscope plus sensible que celui du poten-

tiomètre de Berthelot. Le galvanomètre à miroir répond parfaitement à ces besoins.

Une mesure faite avec cette électrode demande au moins 35 minutes du fait des manipulations multiples qu'elle nécessite, alors que 20 minutes suffisent avec l'électrode d'Hildebrand. C'est là un inconvénient lorsqu'on a à effectuer des mesures en série ; on peut y remédier facilement en utilisant 2 électrodes de Sannié et Vincent.

D. *L'électrode à quinhydrone.* — Imaginée par Einart Billmann, l'électrode à quinhydrone semblait devoir s'appliquer parfaitement aux liquides sur lesquels nous devons travailler

On sait en effet que cette électrode ne convient que si le PH à mesurer n'est pas supérieur à 8 ; et, comme on le verra plus loin, jamais nous n'avons rencontré un PH supérieur à 7.

Elle nous offrait les trois gros avantages suivants, à savoir :

a) *Simplification* de l'installation par la suppression de l'appareil à hydrogène ;

b) *Rapidité de manipulation*, puisqu'ici le potentiel vrai s'établit instantanément et que la lecture est d'autant plus exacte qu'elle est faite plus rapidement ;

c) *Conservation des gaz dissous*, puisque le liquide à étudier n'avait plus à être traversé par un courant gazeux.

Mais, à côté de ces avantages, elle présente un inconvénient capital : il nous a été impossible d'ob-

tenir, même pendant quelques secondes, un potentiel stable en utilisant cette électrode pour la mesure du PH des jus de viande non dilués (voir tableau n° 1).

Si, partant d'une électrode à quinhydrone ayant donné un chiffre correct dans une mesure faite sur la solution tampon de Michaélis, on essaie de faire une lecture sur un jus de viande, il est impossible par la suite d'obtenir, avec la même électrode non nettoyée, un nouveau chiffre correct avec une même solution tampon. Ce chiffre est obtenu à nouveau si la lame brillante de platine est désempoisonnée par les traitements suivants indiqués par Billman : nettoyer dans le mélange sulfo-chromique, laver avec de l'eau bidistillée et chauffer au rouge dans une flamme d'alcool. Dans ces conditions, les chiffres obtenus par cette méthode ne peuvent évidemment être considérés comme exacts.

Billmann, dans le *Bulletin de la Société Chimique* de mars 1927, rapporte qu'il n'a pu réussir à mesurer le PH du sang avec son électrode. Il attribue cet insuccès à la présence de protéines, de substances oxydantes et réductrices agissant sur la quinhydrone. Etant donnée l'analogie qui existe entre le sang et nos jus de viande, notre échec n'est donc pas surprenant. D'autres auteurs ont réussi à mesurer le PH du sang en le diluant avec du sérum physiologique. Nous avons cherché à appliquer cette méthode aux jus de viande en les diluant dans de l'eau bidistillée, puis dans du sérum physiologique. Malheu-

reusement, le PH de ces jus varie beaucoup avec le degré de dilution et nous avons été obligés d'abandonner l'électrode à quinhhydrone (tableau n° 2).

TABLEAU 1 : instabilité des potentiels dans la mesure du PH des jus de viande avec l'électrode à quinhhydrone.

(t = temps écoulé depuis le moment où la quinhhydrone est mélangée au jus de viande jusqu'à celui de la lecture).

Premier essai à 18° :

	Solution tampon de Michaélis	Jus de viande
Electr. d'Hildebrand.	PH = 4,60	PH = 5,55
Electr. à quinhhydrone.	PH = 4,60	PH = 5,85 (t = 30") PH = 5,95 (t = 1'15") PH = 6,10 (t = 2')

L'électrode à quinhhydrone est désempoisonnée, l'électrode à hydrogène est rincée à l'eau distillée et nous faisons un nouvel essai sur une nouvelle quantité du même jus.

Deuxième essai à 19° :

	Solution tampon de Michaélis	Jus de viande
Electr. d'Hildebrand.	PH = 4,60	PH = 5,55
Electr. à quinhhydrone.	PH = 4,60	PH = 6,20 (t = 35") PH = 6,25 (t = 50") PH = 6,30 (t = 1'15") PH = 6,45 (t = 2')

Troisième essai à 18° :

Cet essai a été fait après le désempoisonnement de l'électrode à quinhydrone, nettoyage de l'électrode à hydrogène avec de l'eau bidistillée, sur le même jus de viande.

	Solution tampon de Michaëlis	Jus de viande
Electr. d'Hildebrand.	PH = 4,60	PH = 5,55
Electr. à quinhydrone.	PH = 4,60	PH = 5,95 (t = 30") PH = 6,00 (t = 1',15") PH = 6,05 (t = 2') PH = 6,10 (t = 4')

TABLEAU 2 : Dilution des jus de viande et modification simultanée du PH :

Premier essai :

Fait sur un jus de viande de chèvre de PH = 5,90 dilué avec de l'eau bidistillée de PH = 6,70. Mesures faites avec l'électrode d'Hildebrand.

- | | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| A. 5 cm ³ de jus de viande | } | PH = 5,95 dilution 1/2 |
| 5 cm ³ d'eau bidistillée | | |
| B. 5 cm ³ du mélange A | } | PH = 6,05 dilution 1/4 |
| 5 cm ³ d'eau bidistillée | | |
| C. 5 cm ³ du mélange B | } | PH = 6,10 dilution 1/8 |
| 5 cm ³ d'eau bidistillée | | |

Deuxième essai :

Fait sur un jus de viande de chèvre de PH = 6,00 dilué avec de l'eau bidistillée de PH = 6,65. Mesures faites avec une électrode de Sannié et Vincent.

- | | | |
|---------------------------------------|---|-----------|
| A. 5 cm ³ de jus de viande | } | PH = 6,05 |
| 5 cm ³ d'eau bidistillée | | |
| B. 5 cm ³ du mélange A | } | PH = 6,15 |
| 5 cm ³ d'eau bidistillée | | |

Troisième essai fait sur un jus de viande de bœuf de $\text{PH} = 5,80$ dilué avec une solution de sel marin à 9 pour 1.000 de $\text{PH} = 6,65$. Mesures faites avec une électrode de Sannié et Vincent.

$$\left. \begin{array}{l} \text{A. } 5 \text{ cm}^3 \text{ de jus de viande} \\ \quad 5 \text{ cm}^3 \text{ de la solution de NaCl} \end{array} \right\} \text{PH} = 5,85$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{B. } 5 \text{ cm}^3 \text{ du mélange A} \\ \quad 5 \text{ cm}^3 \text{ de la solution de NaCl} \end{array} \right\} \text{PH} = 5,90$$

Quatrième essai fait dans les mêmes conditions et sur le même jus de viande, de $\text{PH} = 5,60$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{A. } 5 \text{ cm}^3 \text{ de jus de viande} \\ \quad 5 \text{ cm}^3 \text{ de la solution de NaCl} \end{array} \right\} \text{PH} = 5,65$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{B. } 5 \text{ cm}^3 \text{ du mélange A} \\ \quad 5 \text{ cm}^3 \text{ de la solution de NaCl} \end{array} \right\} \text{PH} = 5,70$$

On voit donc par ces quelques essais que, dès la première dilution, même avec des liquides voisins de la neutralité, le PH varie de plus de 0,05 unités. Nous sortons donc de la limite d'erreur que nous nous sommes fixée et, c'est pour cette raison que nous avons cru devoir renoncer à l'emploi de l'électrode à quinhedrone.

Ces mesures nous permettent d'autre part, d'expliquer facilement les écarts qui existent entre les chiffres donnés par Pétro Andrijweski et les nôtres. On se souvient en effet que les chiffres donnés par Andrijweski ont été obtenus sur des extraits aqueux, c'est-à-dire sur des jus dilués.

Siphons gélosés. — Ces siphons gélosés sont consti-

tués simplement par un tube de verre de 7 cm. de long environ, coudé en U, et étiré à ses deux extrémités; ils sont remplis à chaud avec la solution suivante :

Solution de KCl saturée..	100 grammes
Agar-Agar.....	2 grammes
Gélatine.....	2 grammes

Cette solution est filtrée à chaud, et on remplit les tubes par aspiration en ayant soin d'éliminer les bulles d'air.

Entre deux opérations, les siphons sont conservés en plongeant leurs deux extrémités dans une solution de KCl saturée.

Ils servent à établir la liaison entre le béchet à solution de KCl saturée où plonge le siphon de l'électrode à calomel et le béchet qui contient la solution à étudier et où plonge l'électrode à hydrogène. On élimine ainsi les potentiels de diffusion, et on évite de souiller le siphon de l'électrode à calomel.

CHAPITRE II

TECHNIQUE DES MANIPULATIONS

I. — Technique des prélèvements

Le fragment de muscle mis à l'étude est suspendu par un crochet à viande piqué dans son extrémité fine, et placé dans une salle à température aussi constante que possible. Il est porteur, à ce moment, de tous les germes dont il a été souillé par les manipulations du boucher, c'est à dire qu'il est identique à une viande de consommation. Nous nous sommes adressé chaque fois qu'il a été possible, à un fragment de muscle cylindro-conique de section régulière, pesant environ 1 kgr. Le muscle grand-rondu du bœuf convient parfaitement. Les prélèvements sont effectués ensuite au fur et à mesure des besoins sur la section transversale du muscle à l'aide d'outils aseptisés par flambage ; puis ils sont recueillis sur un plateau lavé deux fois à l'eau distillée, puis une fois à l'eau bidistillée ; les prélèvements sont enfin épluchés, c'est-à-dire débarrassés des aponévroses et de la graisse. Le poids de ces prélèvements est variable avec la nature de l'électrode employée et avec l'état de maturation de la viande ; sur une viande de bœuf abattu depuis quatre jours

il faut, pour monter l'électrode d'Hildebrand, environ 30 grammes de muscle épluché ; pour l'électrode de Sanné et Vincent, il suffit de 8 à 10 grammes.

Après quelques essais faits avec cette technique, nous avons cru bon d'éliminer du prélèvement la périphérie sur une épaisseur de 0,5 cm, et de n'effectuer la mesure que sur la portion centrale, de façon à obtenir des prélèvements relativement comparables entre eux.

Nous indiquerons pour chaque mesure dans quelle partie du muscle et dans quelles conditions le prélèvement a été fait.

Malgré les précautions exposées plus haut, on verra plus loin que des variations du PH d'un point à un autre du prélèvement sont possibles ; il est donc nécessaire de soumettre tout le prélèvement étudié à l'action de la presse, de recueillir tout le jus dans un bécet et de prélever sur ce bécet pour garnir l'électrode ; on a ainsi une valeur de PH moyenne.

II. — Préparation des jus à partir d'un fragment de muscle prélevé

Le prélèvement effectué comme il a été dit précédemment est divisé, s'il en est besoin, en fragments de 8 à 10 grammes. Chacun de ces fragments est soumis séparément à l'action d'une petite presse à viande, et le liquide est recueilli dans un bécet de verre neutre de 8 à 10 cm³. Cette presse comprend

deux mâchoires canelées en forme de valves planes, articulées d'un côté et rapprochées de l'autre par une vis à pression. Elle est en fonte nicklée, et pour chaque prélèvement, elle est rincée deux fois à l'eau distillée, puis une fois à l'eau bidistillée bouillie, et enfin essorée.

Le PH du liquide qui est exprimé ainsi de la viande semble donc ne pas devoir être modifié, puisqu'il ne rencontre au cours des manipulations qu'il subit que de l'eau bidistillée en très petite quantité.

Le poids du jus ainsi obtenu équivaut environ à 25 % du poids du muscle traité si celui-ci provient d'un animal abattu depuis 24 heures seulement ; si le muscle provient d'un animal abattu depuis 3 à 4 jours la proportion de jus exprimé s'élève à 30 et 40 %.

Il faut environ 5 à 6 minutes pour obtenir 5 cm³ de jus ; pendant ce temps, les particules de graisse solide (viande de bœuf à 20 degrés) qui ont été arrachées par la presse, et entraînées jusque dans le bécet, remontent en surface.

Il suffit pour obtenir un liquide propre au montage d'une électrode, d'aspirer lentement avec une pipette le liquide dans le fond du bécet, en y laissant une couche de liquide de 2 mm. d'épaisseur. Le liquide ainsi décanté à la pipette, est versé dans un nouveau bécet propre, et on y plonge directement l'électrode d'Hildebrand. L'électrode de Sannié et Vincent est garnie également avec ce liquide de première décantation.

Nous avons pu faire avec des jus de viande ainsi préparés jusqu'à dix mesures consécutives sans avoir à désempoisonner, ni même à replatiner les électrodes à hydrogène.

Nous avons essayé au préalable de dégraisser les jus exprimés de la viande en les filtrant sur des filtres plissés et mouillés ; le temps de filtration était extrêmement long en raison de la viscosité de ces jus, et il aurait fallu aspirer par le vide ; c'était là un appareillage par trop compliqué, et n'offrant pas d'avantage sensible sur la décantation à la pipette.

III. — Avantages de cette méthode sur la méthode des macérations.

La méthode des macérations consiste en principe à couper la viande en fragments très petits, à les placer dans un grand volume d'eau distillée, à les y laisser macérer un certain temps, puis à filtrer ce liquide de macération, et à en prendre le PH. C'est donc une méthode assez compliquée et longue ; de plus, elle ne peut donner que des valeurs relatives, peut-être comparables entre elles, si la technique de préparation est bien définie et constante ; mais il est évident que le PH obtenu sera intermédiaire entre celui de la viande et celui du liquide ayant servi à la macération. Nous avons montré plus haut, en effet, que le PH des jus de viande résiste mal à dilution.

IV. — Technique des mesures.

Montage de la pile.

a) *Electrode à hydrogène d'Hildebrand.* — Le liquide extrait par pression, décanté à la pipette, est versé en totalité dans un béchet propre ; celui-ci est mis en relation par un siphon de gélose avec la solution de KCl à saturation où plonge le siphon de l'électrode à calomel. On plonge ensuite dans le béchet qui contient le jus de viande l'électrode d'Hildebrand, puis on fait passer un courant d'hydrogène pendant 10 minutes environ à raison de 3 à 4 bulles par seconde. Les deux pôles de cette pile sont connectés avec les bornes correspondantes du potentiomètre (l'électrode au calomel à la borne positive, et l'électrode à hydrogène à la borne négative). On fait alors une première lecture. On continue à faire passer le courant d'hydrogène, et on fait une deuxième lecture 10 minutes après. On doit obtenir deux chiffres identiques à 2 millivolts près. Sinon, on continue à effectuer ces lectures de 5 en 5 minutes, jusqu'à l'obtention de deux valeurs identiques à 2 millivolts près. Si la stabilisation du potentiel de la pile demande plus de 15 minutes pour s'établir, il faut procéder au replatinage, ou même au désempoisonnement de l'électrode à hydrogène.

b) *Electrode de Sannié et Vincent.* — Nous avons employé avec cette électrode, la technique exposée

par Vincent pour la mesure du PH du sang, en l'adaptant au cas spécial beaucoup plus simple que nous avons à étudier.

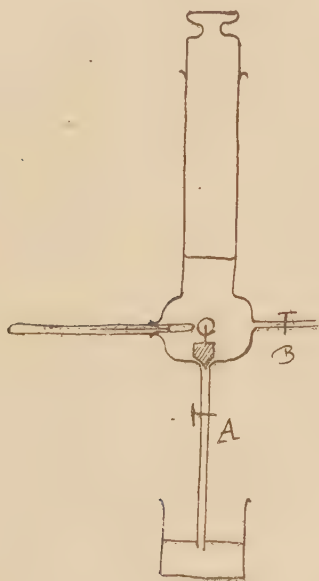


Fig. 1. — Electrode de Sanné et Vincent.

L'électrode est remplie d'eau bidistillée, et on prend soin d'en chasser toutes les bulles d'air. Puis, les robinets A et B étant fermés, on adapte sur la tubulure B l'ajutage de l'appareil à hydrogène ; la tubulure A est plongée dans l'eau distillée ; on ouvre B, puis A ; le courant d'hydrogène passe dans l'électrode en chassant l'eau distillée. On fait passer ce courant pendant dix minutes, en manœuvrant de temps en temps le piston de l'électrode. On arrête le courant d'hydrogène en fermant A, puis B,

après avoir soulevé le piston de façon à accroître la capacité de la seringue de 1 cm^3 environ. On aspire alors une petite garde d'eau distillée dans la tubulure A. On plonge ensuite cette tubulure A dans le fond du bécet qui contient le liquide à étudier, on chasse quelques bulles de gaz, puis on aspire 1 cm^3 de liquide dans la seringue ; on ferme A et on agite l'électrode 400 à 500 fois à la main ; on expulse ce liquide en conservant une garde dans la tubulure A ; on aspire avec les mêmes précautions un nouveau centimètre cube de liquide et on agite de la même façon. On répète trois fois cette opération au minimum ; ceci a pour but de faire diffuser dans l'atmosphère d'hydrogène de l'électrode les gaz qui sont dissous dans le liquide étudié ; on admet qu'après la troisième fois, les tensions des gaz dans l'enceinte gazeuse de l'électrode et dans le liquide, sont très voisines ; et qu'une quatrième dose de liquide, aspirée dans l'électrode, conservera tous ses gaz dissous (Ceci n'a d'ailleurs pas une très grosse importance ici, étant donné le peu de précision de notre potentiomètre).

Cette quatrième dose doit être telle que la lame de platine ne soit immergée que d'un millimètre au maximum. On immobilise alors le piston, et on laisse l'électrode au repos pendant 10 minutes, la tubulure A continuant à plonger dans le jus de viande, le robinet A restant ouvert. Ces dix minutes de repos vont permettre au potentiel de se stabiliser. De plus, pendant ce temps, l'électrode va se mettre

en équilibre de température avec le milieu ambiant ; elle a été, en effet, échauffée par le contact de la main de l'opérateur pendant l'agitation, de 5 à 6° : et, sans cette précaution, une dépression se produirait dans l'électrode pendant qu'elle se refroidit ; il faut, après ces 10 minutes, ramener à son niveau primitif le liquide qui s'est élevé dans l'électrode du fait de cette dépression. Quand toutes ces précautions ont été prises, on réunit le béchet de l'électrode à hydrogène à celui de l'électrode à calomel par un siphon gélosé.

On peut encore faire plonger directement la tubulure A de l'électrode à hydrogène dans le béchet à solution de KCl saturé de l'électrode à calomel. On connecte la pile avec le potentiomètre, et on fait la lecture comme il a été dit pour l'électrode d'Hildebrand.

CHAPITRE III

EXPOSE DES DIFFÉRENTES MESURES EFFECTUÉES

I. — Viande de chèvre conservée à 18° et à 5° :

Remarques générales. — Une chèvre saine ayant été abattue le 24 novembre 1927, à 9 heures, pour les besoins du Laboratoire, nous avons prélevé vers 11 heures, une cuisse et l'encolure après un dépouillement fait de façon à ne souiller la viande qu'au minimum.

L'encolure a été placée sans aucun épluchage dans une salle à 18°, et la cuisse dans un frigorifique à 5°.

Les mesures ont été faites avec l'électrode d'Hildebrand le plus souvent, et quelquefois simultanément avec l'électrode d'Hildebrand et l'électrode de Sannié et Vincent.

Comme dans toutes les mesures de PH que nous avons effectuées, chaque mesure ou chaque série de mesures a été encadrée entre deux mesures faites sur la solution tampon de Michaélis de façon à vérifier l'électrode ; et, chaque fois que le chiffre donné par la seconde lecture faite sur la solution tampon était inférieur à $\text{PH} = 4,55$, les chiffres obtenus ont été rejetés.

Méthodes de prélèvements. — Ne sachant pas encore quelles valeurs de PH nous obtiendrions, et quelles en seraient les variations, les prélèvements

ont été faits ici sans aucune méthode ; il était impossible, en effet, étant donnée l'irrégularité anatomique des muscles étudiés de faire ces prélèvements dans un ordre déterminé. L'élimination de la partie superficielle des prélèvements était impossible ici, en raison du faible volume des muscles de la chèvre et de la quantité de muscle relativement grande qu'exige l'électrode d'Hildebrand.

Valeurs obtenus. — Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

Date et heure de la mesure	Viande placée à t = 18°	Viande placée à t = 5°
24 nov., 9 h. (mort de l'animal)		
— 11 —	PH = 6,55.....	PH = 6,55
— 17 —	— 6,00.....	— 6,15
25 nov., 11 —	— 5,70	
— 19 —	— 5,65.....	— 5,80
26 nov., 11 —	— 5,70	
— 18 —	— 5,75.....	(t = 4°) 5,50
27 nov., 17 —		(t = 3°) 5,65
28 nov., 18 —		(t = 0°) 5,70
1 ^{er} déc. 17 —		(t = 3°) 5,70
3 déc. 18 —		(t = 3°) 5,90
4 déc. 15 —		(t = 3°) 6,00

A) *Viande placée à 18°* : il s'agit ici du cou de la chèvre ; les mesures ont été suspendues le 26 novembre à 18 heures, c'est-à-dire 3 jours à peine après la mort de l'animal ; la viande était déjà putréfiée en certains points de la surface.

B) *Viande placée à 5°* : il s'agit ici d'un membre postérieur placé dans une armoire frigorifique assez humide (il nous a été impossible de mesurer

l'état hygrométrique de cette armoire et de voir quelle était son influence sur les variations du PH).

Les mesures ont été ici prolongées plus de onze jours afin d'arriver à avoir une viande à rejeter de la consommation.

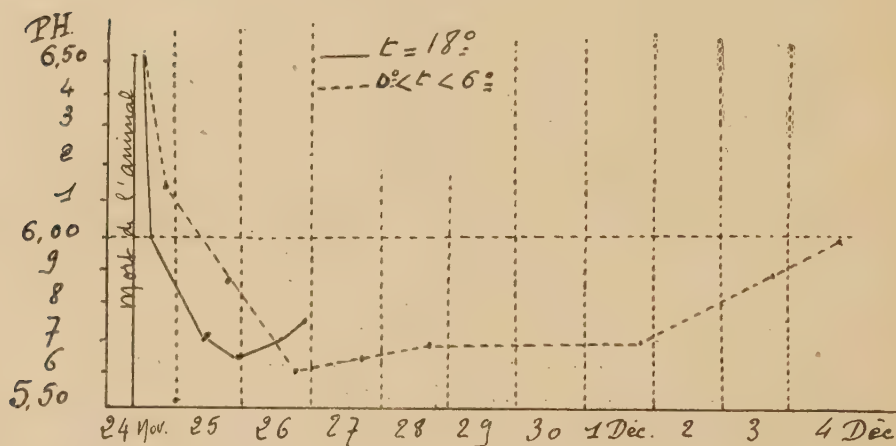


Fig. 2.

Un abaissement de la température extérieure s'est produit au cours de cette expérience sans que nous ayons pu y remédier ; il en est résulté un ralentissement dans la variation du PH comme on peut le constater facilement sur le tableau précédent.

C) *Observations* : Dans ces deux cas, nous voyons le PH partir d'une valeur assez voisine de la neutralité, 6,55, deux heures après la mort ; puis s'abaisser très rapidement dans les premières heures jusqu'à un minimum voisin de 5,60, et cela, dans un temps variable avec la température de conservation ; et se relever ensuite très lentement.

Au moment où la viande cesse d'être consommable, sa réaction est encore acide, puisque son PH semble être compris entre 5, 75 et 6. Enfin il semble bien que la température agisse en accélérant la variation du PH. (Voir figure 2).

II. — **Expériences n° 3 et 4 : Viande de bœuf conservée à 9° et à 5°**

Remarques générales. — Cette expérience a porté sur de la viande de bœuf provenant d'une boucherie ayant sa tuerie particulière. Le boucher a prélevé sur le paleron décollé après le dépouillement de l'animal, le muscle grand-rond environ 3 heures après l'abatage. L'animal ayant été tué à 6 heures 30', le 8 décembre 1927, dans un local peu aéré, où la température était voisine de 10°, le muscle a été prélevé sans précautions spéciales à 9 heures sur l'épaule non encore refroidie, puis transporté au laboratoire dans une feuille de papier de boucherie ; il a donc été traité exactement comme une viande de consommation.

Au laboratoire, ce muscle a été divisé en deux portions d'égale longueur par une section transversale. Un des fragments (expérience n° 3) est suspendu par un crochet dans une chambre obscure, à atmosphère relativement sèche, à la température de 9°. L'autre (expérience n° 2) est placé dans le placard frigorifique à 5°, où avait déjà été placé le fragment de chèvre de l'expérience n° 2.

A. — EXPÉRIENCE N°3, VIANDE DE BŒUF PLACÉE A 9° :

a) *Le 8 déc. à 10 h. 15* : le jus extrait par pression d'une section totale de muscle de 5 mm. d'épaisseur donne :

$$PH = 5,75$$

b) *Le 8 déc. à 17 heures* : prélèvement d'une section totale, élimination de la couche superficielle sur 3 à 4 mm. La partie centrale donne :

$$PH = 5,70$$

c) *Le 9 déc. à 10 heures* : la couche superficielle apparaît, sur une épaisseur de 2 mm. environ, d'une teinte rouge saumonée, plus claire que la partie centrale qui conserve sa teinte primitive. Élimination de cette partie superficielle. La partie centrale donne :

$$PH = 5,70.$$

d) *Le 10 décembre à 11 heures 30* : même observation sur la coloration de la couche superficielle. Le muscle porte sur une moitié une aponévrose. On prélève de ce côté une demi-section d'un centimètre d'épaisseur ; élimination de la couche superficielle. La portion centrale de cette demi-section donne :

$$PH = 5,95.$$

e) *Le 11 décembre à 9 heures* : le muscle se dessèche en surface et la teinte devient plus foncée que la veille. On fait dans les mêmes conditions, le prélèvement de la demi-section opposée (côté du muscle dépourvu d'aponévrose).

Elle donne :

$$PH = 5,60.$$

f) *Le 11 décembre à 11 heures* : prélèvement dans les mêmes conditions d'une demi-section, côté aponévrose. La partie superficielle étant toujours éliminée, on obtient :

$$PH = 6,00.$$

g) *Le 12 décembre à 9 heures 45* : prélèvement toujours dans les mêmes conditions d'une demi-section côté sans aponévrose, elle donne :

$$PH = 5,65.$$

h) *Le 12 décembre à 10 heures 30* : ces résultats discordants (prélèvements d, e, f et g) nous ayant surpris, nous prélevons à nouveau une autre demi-section côté sans aponévrose ; la partie superficielle est éliminée et le centre nous donne à nouveau :

$$PH = 5,65$$

i) *Le 12 décembre à 12 heures* : prélèvement d'une demi-section, côté aponévrose, dans les mêmes conditions. Nous obtenons :

$$PH = 6,05.$$

j) *Le 12 décembre à 14 heures* : prélèvement d'une demi-section du même côté dans les mêmes conditions. Nous obtenons encore :

$$PH = 6,05.$$

k) *Le 13 décembre à 10 heures 30* : il ne reste plus qu'un fragment de muscle ayant 3 à 4 centimètres d'épaisseur ; la surface est tout à fait desséchée, et la

partie centrale commence à dégager une odeur de relent assez accusée, sans qu'il y ait de différence macroscopique dans l'aspect des deux moitiés du muscle. Ce fragment est divisé en deux, toujours dans le plan qui a délimité les demi-sections précédentes.

Après élimination de la partie superficielle desséchée, le côté aponévrose nous donne :

$$PH = 6,05 \text{ (k).}$$

Le côté sans aponévrose nous donne :

$$PH = 5,75 \text{ (l).}$$

Remarques :

I) Dans cette expérience n° 3, comme dans les deux premières, le PH part d'une valeur 5,75 observée ici 4 heures après la mort ; puis il s'abaisse jusqu'à un minimum (5,60), et se relève ensuite lentement et de façon plus ou moins régulière, jusqu'à une valeur maximum de 6,05, observée quand le muscle semble arriver à la limite de sa comestibilité.

II) La valeur du PH observée ici 4 heures après la mort est de 5,75, alors que dans l'essai fait sur la viande de chèvre, elle était de 6,55, 3 heures après la mort. Cette différence paraît due au fait suivant : la chèvre a été tuée à l'extérieur à température voisine de 0° ; elle a donc pu se refroidir très rapidement ; le bœuf, au contraire, a été tué dans un local peu aéré dont la température était de 10° environ ; il a été très long à se refroidir, et

4 heures après la mort, le paleron était encore à une température de 25°. La chute du PH a donc dû se faire plus vite sur le bœuf que sur la chèvre.

III) Les chiffres obtenus dans cette expérience, considérés dans leur ordre chronologique, nous donnent des variations tantôt positives, tantôt négatives; et la courbe construite avec ces chiffres, en portant la valeur du PH en ordonnée, et les temps en abscisse, est une courbe oscillante. Nous avons cherché un certain temps, quelle pouvait être la raison de ces oscillations. La panne d'électrode étant éliminée par vérification sur la solution tampon de Michaélis, nous devions considérer nos mesures comme exactes.

Mais, au lieu de considérer les chiffres dans l'ordre chronologique seul, considérons-les à la fois dans le temps et dans l'espace, c'est-à-dire en tenant compte de la moitié sur laquelle a été fait le prélèvement. La figure n° 3 représente schématiquement le muscle, avec la place de chaque prélèvement, la date où celui-ci a été effectué, et le PH correspondant.

Nous voyons ainsi qu'en suivant les variations du PH dans chaque moitié du muscle considéré, la variation est beaucoup plus régulière. Nous voyons d'autre part, qu'à des heures très voisines, le 12 déc. à 10 heures, et à 12 heures, par exemple, nous avons entre chaque moitié une variation de $\text{PH} = 0,40$ très supérieure aux erreurs d'expérimentation (0,05).

Nous croyons donc pouvoir conclure que le PH a

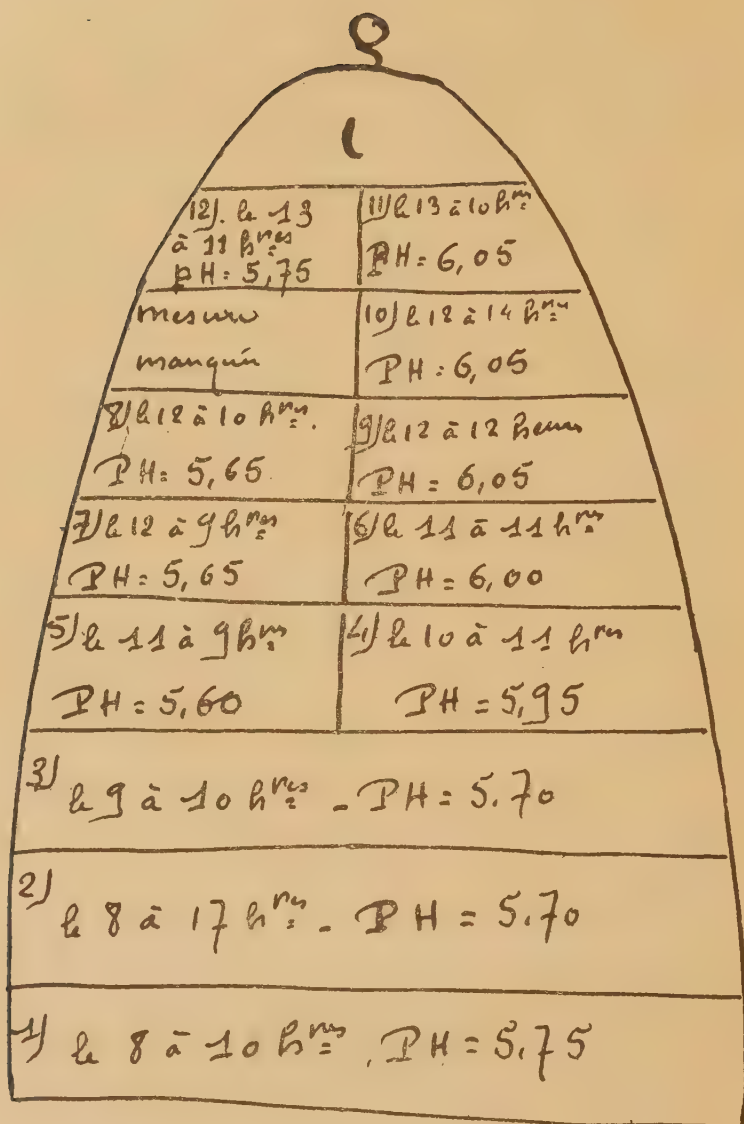


Fig. 3.

évolué de façon différente dans les deux moitiés du muscle pour une cause autre que la température, et qui doit être le développement d'une colonie microbienne sur la moitié dont le PH est remonté le plus rapidement.

Nous n'avons pu, faute de temps, vérifier par des expériences bactériologiques cette hypothèse. (Voir figure n° 4).

B. — EXPÉRIENCE N° 4. VIANDE DE BŒUF PLACÉE A 5° :

Cette expérience a été faite avec le deuxième fragment du muscle ayant déjà servi à l'expérience n° 3.

Le fragment du muscle considéré ici, a été placé dans l'armoire frigorique déjà décrite, à la température de 5°.

a) *Le 8 décembre à 10 heures 15* : (mesure commune à l'expérience n° 3 et à l'expérience n° 4).

PH = 5,75.

b) *Le 9 décembre à 10 heures 30* : prélèvement d'une tranche complète, élimination des couches superficielles sur une épaisseur de 2 à 3 mm. :

PH = 5,70.

c) *Le 10 décembre à 12 heures* : le fragment de muscle porte sur une de ses moitiés une apogévrose.

Prélèvement d'une tranche complète avec élimi-

nation de la partie superficielle. La partie centrale coupée en deux, donne :

le côté aponévrose : $PH = 5,60$.

le côté nu : $PH = 5,60$.

d) *Le 11 décembre à 10 heures 30* : prélèvement fait dans les mêmes conditions :

côté aponévrose : $PH = 5,55$.

côté nu : $PH = 5,55$.

e) *Le 12 décembre à 18 heures* : prélèvement d'une demi-tranche, côté aponévrose, élimination de la partie superficielle qui apparaît de couleur plus pâle :

$PH = 5,55$.

f) *Le 12 décembre à 19 heures* : prélèvement de la demi-tranche opposée, côté nu, fait dans les mêmes conditions :

$PH = 5,55$.

g) *Le 13 décembre à 11 heures* : prélèvement d'une tranche totale, élimination de la partie superficielle.

Le centre donne : $PH = 5,55$.

h) *Le 14 décembre à 15 heures* : prélèvement d'une tranche totale, élimination de la partie superficielle.

Le centre donne : $PH = 5,55$.

La périphérie donne : $PH = 5,60$.

i) *Le 16 décembre à 9 heures* : la température du placard frigorifique qui jusque-là s'était maintenue à 5° s'abaisse à 4° .

Prélèvement d'une tranche de 2 cm. d'épaisseur ; elle est divisée en 3 zones : une zone centrale de 3 cm. de diamètre, une zone moyenne de 1,5 cm.

d'épaisseur, et une zone périphérique de 1,5 cm. à 2 cm. d'épaisseur. La zone centrale donne :

$$PH = 5,60.$$

la zone intermédiaire donne :

$$PH = 5,55.$$

la zone périphérique est divisée en deux moitiés ;
l'une, côté aponévrose donne :

$$PH = 5,60.$$

l'autre, côté nu donne :

$$PH = 5,70.$$

Il n'y a aucune différence macroscopique entre ces deux moitiés.

j) *Le 17 décembre à 10 heures 30* : (température de conservation = 4°).

Il apparaît, en surface du muscle, du côté nu, une zone de 3 à 4 cm. de diamètre de coloration bleu-noirâtre, recouverte d'un enduit crémeux ressemblant à du pus. Nous prélevons cette zone sur une profondeur de 0,5 cm. elle donne :

$$PH = 6,03.$$

Un prélèvement fait sur la tranche du muscle, prélèvement qui ne paraît pas altéré, nous donne :

$$PH = 5,60.$$

k) *Le 19 décembre à 17 heures* : le fragment de muscle est aujourd'hui nettement altéré sur toute sa surface. La partie centrale, après enlèvement de

la périphérie sur 0,5 cm. environ, présente encore un aspect sain ; elle donne :

$$PH = 5,65.$$

Par contre la périphérie altérée, à odeur de relent accusé nous donne :

$$PH = 6,17.$$

Nous arrêtons nos mesures ici, le muscle devant être considéré comme tout à fait impropre à la consommation.

Remarques : I) Ici encore, nous voyons le PH du muscle mis en expérience s'abaisser jusqu'à une valeur minimum de 5,55 (ce minimum était de 5,65 dans l'expérience n° 1, 5,60 dans les expériences n° 2 et 3), pour s'élever peu à peu, et atteindre au moment où il cesse d'être consommable une valeur de 6,15.

II) Nous devons faire observer de plus qu'à ce même moment où le PH avait une valeur de 6,15 en certains points du muscle, nous avons observé en d'autres points une valeur de 5,65, c'est-à-dire très voisine de la valeur minima. Cette différence d'acidité, entre les différents points d'un même muscle, n'est apparue ici que tardivement, vers le septième jour après la mort de l'animal, pour s'accuser les jours suivants.

III) La différence $6,15 - 5,65 = 0,50$, observée au même moment en des points différents du même muscle, est presque aussi grande que celle qu'on

observe pendant toute la durée de l'expérience, tant que la viande reste consommable (6,15 — 5,55 = 0,60) (voir figure n° 4).

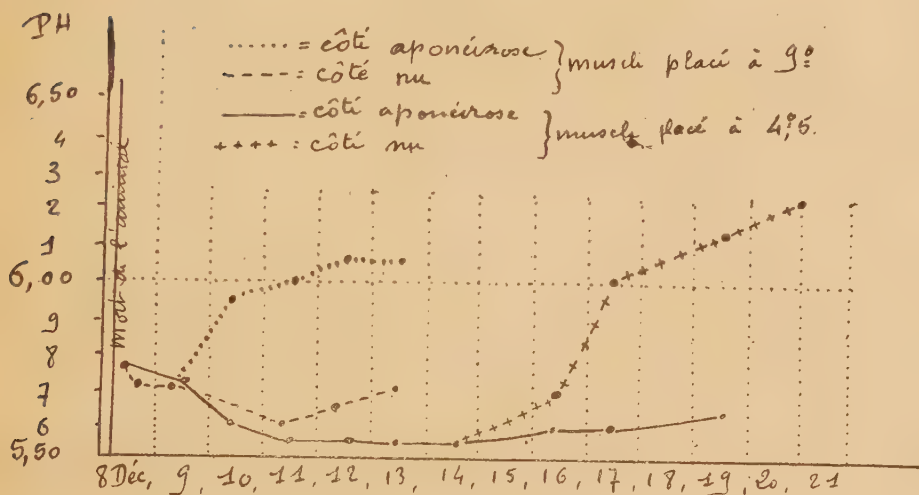


Fig. 4.

III. — Expérience n° 5.

Cette série de mesures a été faite sur un muscle grand-ron, provenant d'un bœuf abattu le 20 janvier 1928 à 12 heures. Le muscle a été prélevé à 14 heures, et transporté aussitôt au laboratoire, puis divisé en deux moitiés égales par une section transversale. L'une des moitiés a été suspendue dans une chambre à 9°, et elle servira à l'expérience

n° 5 ; l'autre placée dans une atmosphère de chloroforme, comme il sera exposé plus loin, servira à l'expérience n° 6.

Les prélèvements et les mesures ont été faits ici dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes.

a) *Le 20 janvier à 15 heures* : prélèvement d'une tranche de muscle à la base : le jus obtenu par pression de tout le fragment donne :

$$PH = 6,05.$$

b) *Le 20 janvier à 19 heures* : prélèvement d'une demi-section du muscle correspondant à la moitié du muscle recouverte en partie par de la graisse. La surface n'est pas encore éliminée.

$$PH = 5,75.$$

c) *Le 21 janvier à 16 heures* : prélèvement d'une demi-section du côté du muscle dépourvu de graisse ; élimination de la surface.

$$PH = 5,65.$$

d) *Le 22 janvier à 10 heures* : prélèvement d'une demi-section, côté graisse. Elimination de la surface. Le centre nous donne :

$$PH = 5,75.$$

e) *Le 23 janvier à 16 h. 30* : prélèvement d'une demi-section côté nu ; élimination de la surface qui présente une coloration plus pâle que la partie centrale. Le centre nous donne :

$$PH = 5,70.$$

f) *Le 23 janvier à 17 h. 15* : prélèvement d'une demi section, côté graisse ; élimination de la surface oxydée ; le centre nous donne :

$$PH = 5,80.$$

g) *Le 23 janvier à 18 h. 30* : prélèvement d'une demi-section, côté nu ; élimination de la surface toujours dans les mêmes conditions. Au centre :

$$PH = 5,70.$$

h) *Le 24 janvier à 14 heures* : prélèvement d'une demi-section, côté graisse ; élimination de la surface.

Au centre : $PH = 5,75.$

A la périphérie : $PH = 5,80.$

i) *Le 26 janvier à 11 heures* : la viande s'est couverte en surface de moisissures. Prélèvement d'une demi-section, côté nu ; élimination de la surface sur 0,5 cm. d'épaisseur environ.

Au centre : $PH = 5,75.$

A la périphérie : $PH = 5,90.$ (Résidus d'épluchage).

j) *Le 28 janvier à 16 heures* : prélèvement d'une demi-section, côté graisse ; élimination de la surface moisie sur 0,5 cm. d'épaisseur environ.

Au centre : $PH = 5,75.$

A la périphérie : $PH = 6,00.$

k) *Le 28 janvier à 17 heures* : le fragment de muscle étant complètement recouvert de moisissures, doit être considéré comme arrivé à la limite de sa conservation.

1° Nous prélevons à ce moment l'extrémité où se trouve implanté le crochet de suspension. La périphérie est éliminée sur 0,5 cm. d'épaisseur. Le centre nous donne un jus brun à odeur de relent très nette : $PH = 5,75$.

La périphérie est trop desséchée, et nous ne pouvons pas en extraire assez de liquide pour faire une mesure.

2° Nous prélevons ensuite (18 heures) dans ce qui reste une section complète de 5 cm. d'épaisseur ; la surface desséchée sur 2 mm. environ est éliminée. Le reste est divisé en :

(a) une portion centrale :

$$PH = 5,75.$$

deux zones concentriques ; celles-ci sont divisées à leur tour en deux moitiés (*b* et *d* du côté grasse ; *c* et *e* du côté nu).

$$b : \quad PH = 5,80.$$

$$c : \quad PH = 5,65.$$

$$d : \quad PH = 6,05.$$

$$e : \quad PH = 5,75.$$

Observations. — 1° Ici encore, comme dans les expériences précédentes, nous observons pendant les premières heures qui suivent l'abatage, un PH voisin de 6,00, s'abaissant rapidement jusqu'à un minimum de 5,65, pour se relever ensuite irrégulièrement jusque vers 6,00, valeur observée dans les points les plus altérés.

2° Comme dans l'expérience n° 3, nous voyons le PH évoluer de façon différente dans les 2 moitiés

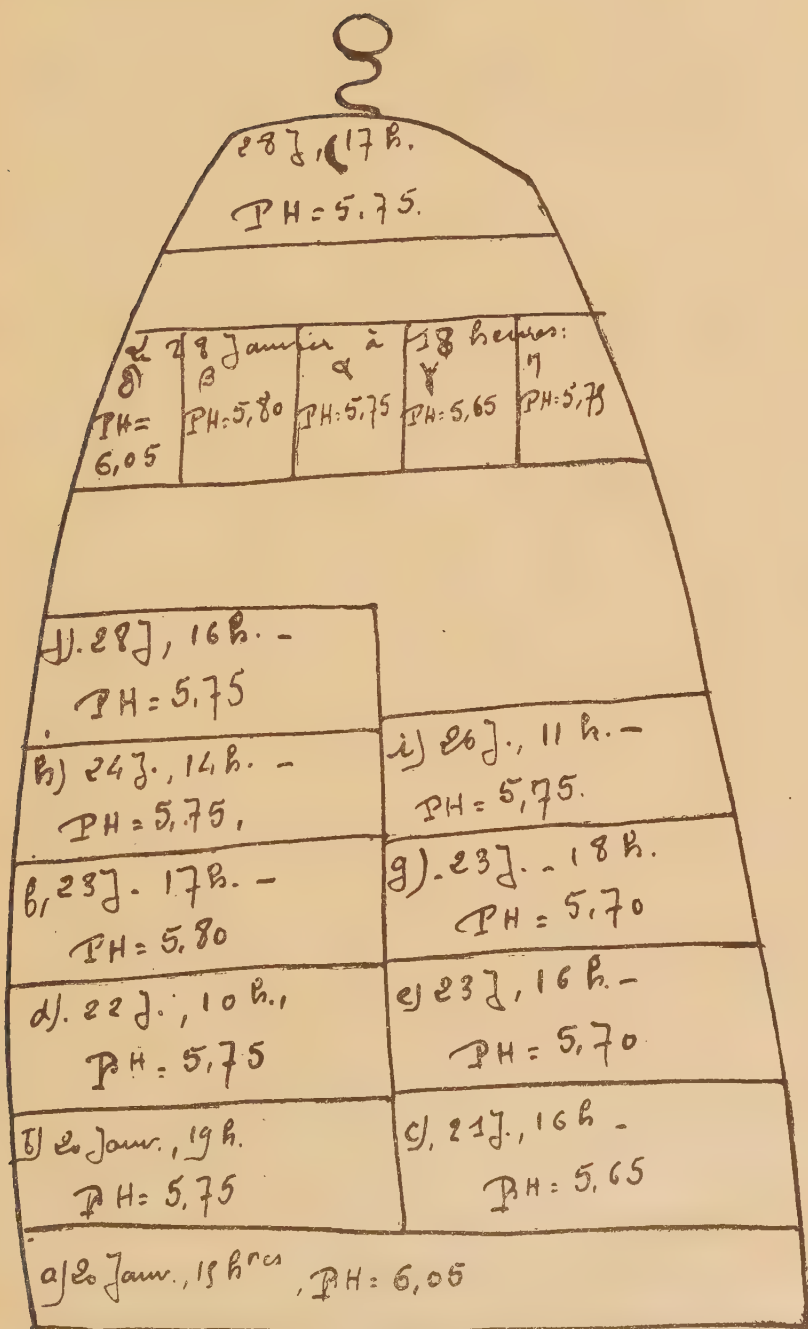


Fig. 5.

longitudinales du muscle ; mais ici, la différence est beaucoup moins accusée (0,10 au maximum). Il est possible que, si le plan divisant le muscle en deux, longitudinalement, avait été dirigé suivant un autre méridien, cette différence ait été plus accusée.

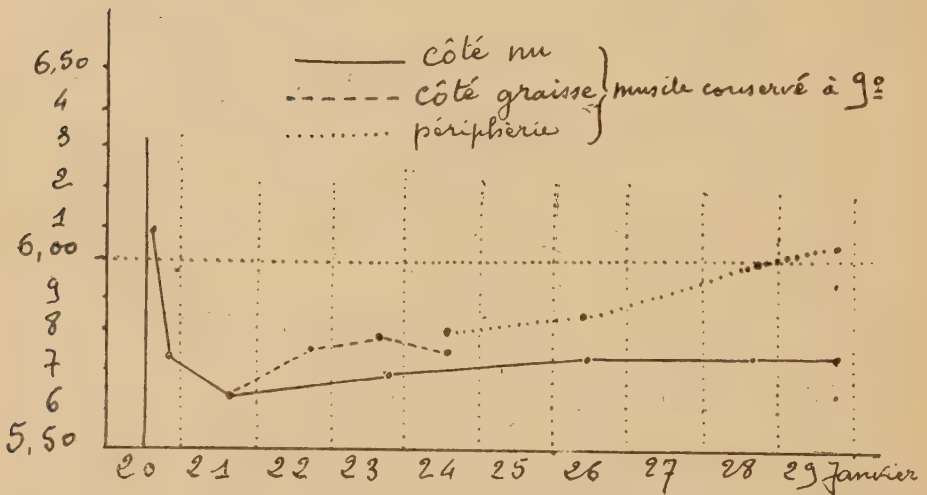


Fig. 6.

Si nous supposons en effet, que cette différence est due au développement, sur la moitié la moins acide, d'une colonie microbienne, nous pouvons admettre que cette colonie a été, dans l'expérience n° 5 coupée par le plan de section, et répartie en deux portions inégales entre les deux moitiés du muscle. Si au contraire, la direction du plan de sec-

tion l'avait laissée toute entière sur une moitié, la différence des valeurs de PH entre ces deux moitiés, aurait été plus forte.

3° Il est facile de voir ici que le PH s'accroît plus en surface qu'au centre ; et que c'est en surface qu'il atteint sa valeur maximum. Au centre par contre, il ne paraît évoluer que très lentement (voir figure n° 6).

IV. — **Expérience n° 6. Viande placée dans une atmosphère de chloroforme, à la température de 17° :**

Dans cette expérience, nous avons essayé d'éliminer les actions microbiennes qui nous avaient gênés dans les expériences précédentes, en plaçant le muscle étudié dans une atmosphère de chloroforme, dans les conditions suivantes : le fragment de muscle provenant du bœuf abattu le 20 janvier 1928 (voir expérience n° 5) est suspendu sous une cloche, sous laquelle est placé un godet rempli de chloroforme, et un thermomètre. La température ambiante est de 17°.

a) *Le 20 janvier à 15 h. 15* : prélèvement d'une section de muscle à la base (mesure commune aux expériences 5 et 6).

$$\text{PH} = 6,05.$$

b) *Le 20 janvier à 17 heures* : prélèvement d'une

demi-section de muscle du côté recouvert d'une aponévrose ; la surface n'est pas éliminée.

PH = 5,70.

c) *Le 21 janvier à 16 heures* : prélèvement d'une demi-section sur le côté dépourvu d'aponévrose (côté nu) ; élimination de la surface dans les conditions ordinaires. PH = 5,65.

d) *Le 22 janvier à 11 heures* : Viande à 16° (température de conservation) ; prélèvement d'une demi-section, côté aponévrose ; élimination de la surface (3 mm. environ). PH = 5,55.

e) *Le 23 janvier à 18^h. 30* : prélèvement d'une demi-section, côté nu ; la partie superficielle prend un aspect cuit, gris jaunâtre, sur 3 mm. de profondeur, et elle a une limite très nette. Le centre reste rouge vif.

Au centre : PH = 5,70.

A la périphérie : PH = 5,60.

f) *Le 24 janvier à 15 heures* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une demi-section, côté aponévrose.

La surface gris jaunâtre donne :

PH = 5,45.

Le centre rose vif donne :

PH = 5,55.

g) *Le 26 janvier à 12 heures* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une demi-section côté nu ; la portion gris jaunâtre périphérique atteint une épaisseur de 1 cm. à 1,5 cm.

Le centre donne : $\text{PH} = 5,65$.

La périphérie donne :

$$\text{PH} = 5,55.$$

h) *Le 29 janvier à 11 heures 15* : Viande conservée à 15° ; prélèvement d'une demi-section côté aponevrose ; la couche périphérique gris jaunâtre atteint une épaisseur de 2,5 cm. environ.

Le centre donne : $\text{PH} = 5,55$.

La périphérie donne :

$$\text{PH} = 5,35.$$

i) *Le 29 janvier à 13 heures* : prélèvement d'une demi-section, côté nu.

La couche périphérique donne :

$$\text{PH} = 5,35.$$

Le centre toujours rose vif :

$$\text{PH} = 5,60.$$

j) *Le 31 janvier à 15 heures 45* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une demi-section côté aponevrose ; la zone périphérique gris jaunâtre a gagné encore vers le centre.

Elle donne : $\text{PH} = 5,35$.

Le centre toujours rose :

$$\text{PH} = 5,35.$$

k) *Le 2 février à 10 heures* : Viande conservée à 15° ; prélèvement d'une demi-section, côté nu. La zone centrale, toujours rose vif, est tout-à-fait réduite, et le muscle prend presque en entier, l'aspect cuit, gris jaunâtre déjà signalé.

Au centre rose vif :

$$\text{PH} = 5,35.$$

La zone gris jaunâtre donne :

$$\text{PH} = 5,35.$$

Le fragment de muscle étant très réduit, et le PH semblant ne plus varier beaucoup, nous avons espacé les mesures de façon à pouvoir les poursuivre plus longtemps.

l) *Le 9 février à 15 heures* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une demi-section côté aponévrose ; toute la viande est gris jaunâtre. Nous divisons la section prélevée en :

une zone centrale, $\text{PH} = 5,35$

et une zone périphérique de 2 cm. d'épaisseur,

$$\text{PH} = 5,35$$

m) *Le 16 février à 13 heures* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une section complète, la demi-section n'étant plus suffisante en volume pour permettre une mesure. Le jus exprimé à la presse est de teinte chamois, laiteux.

$$\text{PH} = 5,35.$$

n) *Le 23 février à 9 h. 30* : Viande conservée à 16° ; prélèvement d'une section complète ; le muscle et le jus exprimé ont le même aspect que le 16 février.

$$\text{PH} = 5,35.$$

o) *Le 5 mars à 15 heures* : Viande conservée à 16° ; le dernier fragment de muscle est pressé, et il exsude un liquide ayant le même aspect que dans les mesures précédentes.

$$\text{PH} = 5,35.$$

Observations : 1° Ici encore, nous observons au début, comme dans les expériences précédentes, une évolution du PH irrégulière, et différente dans les deux moitiés du muscle. Mais, au bout de onze jours le PH s'est stabilisé à 5,35 et n'en a pas bougé jusqu'à la dernière mesure faite le 5 mars, c'est à-dire 45 jours après l'abatage. Cependant, la viande a été placée pendant toute la durée de cette expérience entre 15 et 17°.

Nous supposons que les irrégularités du début sont dues, ici encore, à l'action des microbes que le chloroforme n'avait pu atteindre au centre du muscle. La zone superficielle, d'aspect cuit, et de couleur gris jaunâtre, semble avoir été pénétrée par le chloroforme dès le 4^e jour. Nous voyons qu'à partir de ce moment, son PH s'abaisse régulièrement, et très vite, pour atteindre la valeur minimum de 5,35 le 8^e jour, alors que, à ce moment le PH au centre du muscle est encore à 5,55 5,60.

2° L'acidité du muscle dans ces conditions d'autolyse partiellement aseptique, paraît être beaucoup plus grande que dans les conditions ordinaires ; le minimum constaté est ici de 5,35 alors qu'il oscillait autour de 5,60 dans les autres expériences.

Remarque sur la mesure du PH de ces viandes conservées dans une atmosphère de chloroforme, avec l'électrode de Sannié et Vincent : Il faut opérer ici la décantation du jus à la pipette, 15 minutes au moins après son extraction du muscle. Ici, en effet, les particules de graisse ne sont plus à l'état solide, mais

dissoutes dans le chloroforme, et émulsionnées plus ou moins grossièrement dans le jus. Ces globules sont plus longs à se rassembler à la surface : il faut donc attendre plus longtemps pour avoir une décan-
tation équivalente.

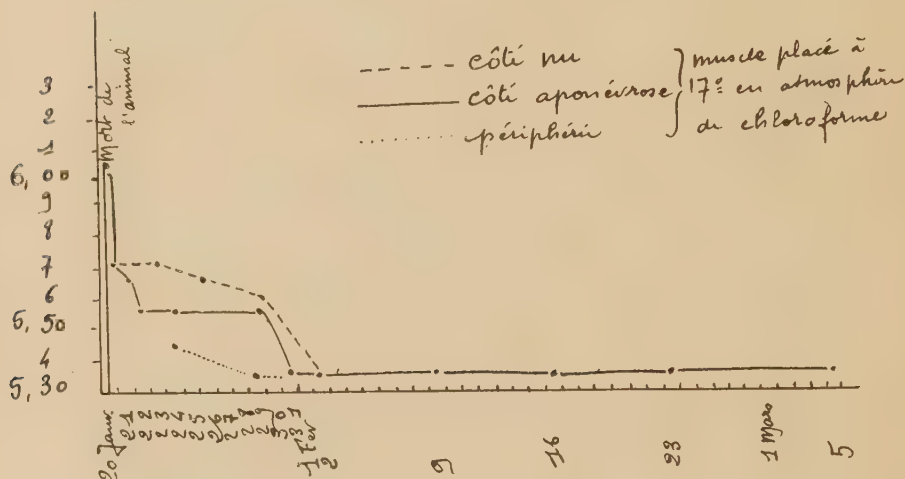


Fig. 7.

De plus, si ce dégraissage n'est pas assez complet, lorsqu'on plonge le tube capillaire A de l'électrode de Sannié et Vincent pleine du jus à étudier, dans le béchet, les globules de graisse s'élèvent dans cette électrode et se rassemblent à la surface, où ils forment une couche pouvant avoir 1 mm. d'épais-
seur ; dans ces conditions, la lame de platine de l'électrode ne plonge plus que dans cette matière grasse, et le potentiel de la pile tombe de façon considérable, sans jamais se stabiliser.

Si, à ce moment on agite l'électrode de façon à

répartir les globules gras dans le liquide contenu dans l'électrode, et si on replace à nouveau la lame de platine dans le liquide, on voit la force électromotrice remonter à sa valeur primitive, pour s'abaisser à nouveau lorsque les globules de graisse se rassemblent en surface.

En opérant sur des liquides suffisamment décan-tés (après 15 minutes de repos au minimum) on évite cet inconvénient, et on obtient facilement un potentiel fixe. On a d'ailleurs toujours la faculté de vérifier l'électrode sur la solution tampon de Michaélis.

V. — **Expérience n° 7**

Un veau d'expérience de 4 mois environ, était mort le 13 décembre 1927 dans la nuit, d'œdème du poumon à la suite d'un essai de vaccination antituberculeuse ; nous avons prélevé le lendemain matin un muscle de la cuisse placé en observation à la température de 9°.

a) *Le 14 décembre à 10 heures* : Le muscle a une odeur aigrelette accusée ; un fragment soumis à la presse nous donne un jus abondant et très pâle :

$$\text{PH} = 5,30.$$

b) *Le 16 décembre à 8 heures 30* : Un 2^e prélèvement nous donne : $\text{PH} = 5,30$.

c) *Le 17 décembre à 10 heures* : Nouveau prélèvement et élimination des couches superficielles :

$$\text{PH} = 5,35.$$

d) *Le 18 décembre à 10 heures* : La température de la chambre où était placée la cuisse s'est abaissée à 5° en raison de la température extérieure. Prélèvement d'un fragment, et élimination de la partie superficielle : $PH = 5,40$.

e) *Le 20 décembre à 9 heures* : La température de conservation est remontée à 9°. Prélèvement du dernier fragment du muscle :

en profondeur, $PH = 5,40$.

en surface, $PH = 5,45$.

Observations : Ces mesures n'ont été faites qu'en raison de l'occasion qui nous a été offerte. Elles sont en effet en dehors de notre sujet, puisque nous ne devons nous occuper que de viandes saines.

Il est impossible d'en tirer une conclusion quelconque, puisque nous n'avons fait aucune recherche sur la viande de veau sain. Cependant, on peut remarquer que sur cette viande, que l'on pouvait faire entrer dans la catégorie des viandes fiévreuses, le PH minimum observé est notablement inférieur au PH minimum observé sur la viande de chèvre et sur la viande de bœuf sains. Nous avons ici $PH_{\text{minimum}} = 5,30$, alors que sur la viande de chèvre et la viande de bœuf conservées à l'air libre, ce PH minimum oscille autour de 5,60.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS

Les chiffres que nous avons obtenus, au cours de ce travail, ne sont malheureusement pas assez nombreux pour nous permettre de conclure d'une façon certaine. Nous croyons cependant pouvoir en déduire les faits suivants :

I. — Le PH d'un muscle provenant d'un bœuf sain, placé dans les conditions ordinaires de conservation de la viande de boucherie, c'est-à-dire dans un local dont la température oscille entre 5 et 18°, et dans un milieu non aseptique, s'abaisse dans les premières heures de sa conservation, jusqu'à un minimum voisin de 5,60. Il s'élève ensuite plus ou moins vite suivant le fragment de muscle considéré pour atteindre, quand le muscle arrive à ne plus être consommable, une valeur voisine de 6,00, dans ses parties les plus altérées.

Le muscle est donc encore acide quand il cesse d'être consommable.

II. — Il se peut qu'on trouve dans un tel muscle arrivé à la limite de sa conservation, des parties dont le PH est de 6,00, et d'autres dont le PH est de

5,65, c'est-à-dire encore très voisin du PH minimum observé.

III. — L'amplitude des variations du PH d'un muscle, depuis le moment de sa mort jusqu'à celui du début de son altération, peut être à peu près égale à l'amplitude des variations du PH observée au même moment en différents points de ce muscle après un certain temps de conservation.

Il nous paraît difficile, dans ces conditions, de pouvoir déterminer l'état de conservation d'un muscle par la mesure de son PH, puisque le PH observé variera avec le point où aura été fait le prélèvement. Il serait peut-être possible de conclure en disant que le muscle cesse d'être consommable quand le PH du point le plus altéré est égal à 6,00; mais alors, la méthode perd tout son intérêt puisqu'elle exige la détermination préalable de ce point le plus altéré par les procédés mis en œuvre jusqu'ici.

IV. — La variation du PH semble d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

V. — Ces variations sont plus rapides en surface que dans la profondeur du muscle.

VI. — Sur le muscle placé dans une atmosphère antiseptique, le PH s'abaisse jusqu'à un minimum voisin de 5,35, et, il semble ne pas devoir se relever en l'absence de germes microbiens.

Telles sont les conclusions que nous nous croyons en droit de tirer de ces quelques mesures. Elles

concordent en général, avec les conclusions des auteurs que nous avons cités précédemment, sauf en ce qui concerne la valeur absolue des PH observés. Mais, nous avons déjà dit que ces différences peuvent s'expliquer par la différence des techniques employées.

Vu : Le Président de la thèse,
RATHÉRY

Pour le Doyen, l'Assesseur :
BALTHAZARD.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- Sorénsen*. — C. R. travaux du laboratoire de Carlsberg. Année 1909 et suivantes.
- Clark*. — The détermination of ions H. (W. et Wilkils C^o, à Baltimore, U.S.A., 1922).
- Michaélis*. — Die Wasserstoffionsen Konzentration. Ed. Jul. Springer, Berlin, 1914 et 1922.
- Manuel de techniques de physico-chimie, traduction française de Chabanier et Labo-Onell (Masson, éd. Paris, 1923).
- Vincent (M.)*. — Concentration en ions hydrogène et sa mesure par la méthode électrométrique (J. Hermann, éd. Paris, 1924).
- Boll*. — Cours de chimie, Lois générales, Métalloïdes (Dunod, édit. Paris).
- Vigneron*. — Précis de chimie physique (Masson, édit. Paris).
- Lambling*. — Précis de biochimie (Masson, éd. Paris).
- Reiss (P.)*. — Le PII intérieur cellulaire (Les presses universitaires de France. Paris, 1926).
- Bidault*. — Conservation de la viande et du poisson, p. 14 (Baillières, Editeur).
- Ponselle*. — Détermination de la réaction des milieux de culture par la mesure de la concentration en ions H. (Bulletin de l'institut Pasteur, 30 septembre 1920).
- Berthelot (Albert)*. — Avantages du contrôle électrométrique de la réaction des milieux (Revue scientifique, 11 mars 1922, p. 167).

- Kling et Lassieur.* — Description d'un nouvel électromètre.
(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 6 janvier 1922, p. 165).
- Bordas et Touplain.* — Considérations sur l'eau distillée pure et neutre (Annales des falsifications, mars 1926, p. 134).
- Berthelot (Albert).* — Sur un nouveau potentiomètre à cadran.
(Biologie médicale, déc. 1924 et Bull. de la Soc. de Chimie biologique).
- Swyngedaw (Dr Jean).* — Electrode à hydrogène à saturation permanente. Mesure du PH et du pouvoir tampon. (Thèse de la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, 1927.)
- Billmann (E.).* — L'Electrode à quinhydrone et ses applications
(Bulletin Soc. Chimiq., 1927 (4), 41, 42, 213).
- Reiss (P.) et Simonin.* — Les variations post-mortem du PH des tissus. C. R. Soc. de Biolog., 1^{er} juillet 1927.
- Barbaudy.* — Revue générale des Sciences (15 janv. 1925, p. 5).
- Douris.* — Théorie des ions (Bullet. des Sciences pharmacologiques, 1923, p. 469 et 538).
- Tapernoux.* — Principes fondamentaux des méthodes nouvelles de mesure de la réaction des milieux biologiques (Journal de médecine vétérinaire et de Zootechnie, mars 1925.)
- Petro (Dr) Andrjewski.* — Praktisches methoduz um nachivers der Bakterien vermehrung in Fleisch und Erkennung Vergiftungsgefährlichen Fleisch (Méthode pratique pour la recherche du développement des germes dans la viande de boucherie et la diagnose de la viande dangereuse).
- Ztschr. fur Infektions u. parasitare Krankherten, u Hygiene des Haustieri (Vol. 32. Fasc. 2, 31 décembre 1927).
- Bigwood.* — Méthodes de détermination du PH des liquides de l'organisme (Bulletin de la Société de chimie biologique t. X, janvier 1928, p. 15-24).

